Über Pyridyl-isatogen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Hans Gustav Cuenin
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1944

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546712_0117

Über Pyridyl-isatogen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Hans Gustav Cuenin

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.

1944

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 25. April 1944.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Prof. Dr. *E. Handschin*,
Dekan.

Herrn *Hans Gustav Cuenin* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 25. April 1944 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 25. April 1944 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über Pyridyl-isatogen

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXVII,
Fasciculus Tertius, 1944.

Über Pyridyl-isatogen

In der Reihe der tieffarbigen Isatogene (I, bzw. in neuerer Schreibweise mit semipolarer Bindung II) wurden zuerst die Isatogen-2-carbonsäure-ester ($R = COOC_2H_5$) durch *A. v. Baeyer*[2]), darauf die 2-Phenyl-isatogene ($R = C_6H_5$) durch *P. Pfeiffer*[3]) zugänglich; später wurden von *P. Ruggli* und Mitarbeitern[4]) das β-Anthrachinonyl- und Naphtyl-isatogen, ein Isatogen-indoxyl und einige neue Doppelisatogene dargestellt. In der vorliegenden Arbeit haben wir ein Isatogen mit dem basischen Pyridylrest ($R = C_5H_4N$) dargestellt.

Als Ausgangsmaterialien für Isatogene dienen meist aromatische Acetylenderivate mit o-Nitrogruppe. Ihre Umlagerung zu Isatogenen gelingt in gewissen Fällen durch konz. Schwefelsäure nach *A. v. Baeyer* oder durch Belichtung der Pyridinlösung nach *P. Pfeiffer*. Als weitere Methode hat sich die Einwirkung von Nitrosobenzol auf o-Nitro-tolane bewährt, die auf Grund einer Beobachtung *L. Alessandri*'s von *P. Ruggli*, *E. Caspar* und *B. Hegedüs*[5]) mit gutem Erfolg präparativ verwendet wurde.

[1]) Letzte Mitteilung Helv. **27**, 274 (1944).
[2]) B. **14**, 1741 (1881); **15**, 52, 775 (1882).
[3]) Vgl. die Zusammenfassung A. **411**, 71 (1916).
[4]) Helv. **10**, 938 (1927); **24**, 1345 (1941); **16**, 69 (1933); **19**, 5 (1936).
[5]) Helv. **20**, 253 (1937); dort ist auch die Theorie dieser Umlagerung besprochen.

Für die vorliegende Arbeit verwendeten wir das dem o-Nitrostilben analoge 2-Nitro-stilbazol (III), das durch Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit α-Picolin leicht zugänglich ist. Um die Doppelbindung in eine dreifache Bindung zu verwandeln, haben wir zuerst das bekannte Dibromid mit Pyridin, Piperidin oder alkoholischem Kaliumhydroxyd behandelt, doch spaltet sich hierbei elementares Brom ab. Ähnlich verliefen Umsetzungsversuche mit Silberacetat oder -benzoat, was mit Rücksicht auf das andersartig beschriebene Verhalten des gewöhnlichen Stilbazols[1]) vermerkt sei.

Wir stellten nun durch Chlorierung des Nitro-stilbazols in Tetrachlorkohlenstoff das noch unbekannte farblose μ-Dichlorid (IV) dar. Da aliphatisch gebundenes Chlor sehr oft unter Einlagerung von Pyridin ein Pyridiniumsalz bildet[2]), schien uns die Bildung eines inneren Salzes mit dem eigenen Pyridylrest möglich, doch haben wir keine Anzeichen für eine ionisierte Form gefunden. Wohl aber bildet das Dichlorid an seiner Pyridylgruppe ein in langen Prismen krystallisierendes Hydrochlorid; auch ein Pikrat wurde dargestellt.

Die Abspaltung von einer Molekel Chlorwasserstoff aus dem Dichlorid (IV) führt zum o-Nitro-μ-chlorstilbazol (VI). Sie wird, wie gewöhnlich, durch Pyridin bewerkstelligt, erfordert aber auffallend langes Kochen. Auch diese Substanz gibt ein salzsaures Salz sowie ein Pikrat am Pyridinrest. Hingegen vermag das Monochlorderivat (VI) kein Halogen mehr an der Mittelgruppe zu binden.

Durch Kochen des Dichlorids (IV) oder Monochlor-derivates (VI) mit alkoholischem Kaliumhydroxyd erfolgt vollständige Chlorwasserstoffabspaltung; das in 80 % Ausbeute entstehende o-Nitro-tolazol (V) ist ein basisches Analogon zum o-Nitrotolan und bildet Salze, von denen das Pikrat und das Hydrochlorid analysiert wurden. Ein μ-Dibromid des Nitro-tolazols wurde nur als bromwasserstoffsaures Salz erhalten.

Um die Verwandlung in das entsprechende Isatogen zu studieren, liessen wir verschiedene Mittel einwirken. Konz. Schwefelsäure, die o-Nitro-phenyl-propiolsäure-ester in Isatogensäure-ester umlagert — nach *A. v. Baeyer* über eine primäre Hydratisierungsstufe —, löst das o-Nitro-tolazol mit roter Farbe, jedoch lässt sich nur rotes Harz isolieren. Bessere Resultate ergab die Belichtung. Schon das trockene o-Nitro-tolazol ist lichtempfindlich. In Pyridin gelöst, zeigt es am Sonnenlicht nach einigen Tagen eine dunkel weinrote Farbe. Unter der Ultraviolettlampe war nach drei Wochen Belichtung der Pyridinlösung eine erhebliche Menge orangeroter Krystalle abgeschieden, die aus dem Isatogen (VII) bestanden. Um diese Dauerbelich-

[1]) *A. Ladenburg* und *E. Kroener*, B. **36**, 119 (1903).

[2]) Die leichte Bildung solcher Pyridiniumsalze hat auch neuerdings zu einer Bestimmungsmethode für aliphatisch gebundenes Chlor geführt; vgl. *H. Hunsdiecker*, B. **76**, 264 (1943).

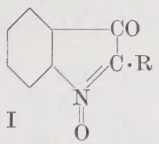
tung zu ersparen, untersuchten wir Nitrosobenzol als Umlagerungsmittel, das sich überraschend gut bewährte. Lässt man eine Chloroformlösung des o-Nitro-tolazols (V) unter Zusatz von Nitrosobenzol stehen, so wird sie bald goldgelb und scheidet nach einer Woche mit 90—95 % Ausbeute das 2-Pyridyl-isatogen (VII) in roten prismatischen Platten ab. Die Umlagerung kann auch durch einstündiges Kochen bewirkt werden. Es liegt also die weitaus glatteste und günstigste Isatogensynthese vor, die überhaupt bis jetzt beobachtet wurde.

Eine Variation der Versuche ergab, dass 1 Mol Nitrosobenzol die besten Resultate ergibt. Ein Versuch mit 2 Mol verlief gleichartig, bei Verwendung von nur 0,2 Mol Nitrosobenzol verläuft sie aber unzweckmässig langsam. Das Nitrosobenzol ist also ein „stöchiometrischer Katalysator", dessen Anlagerung und nachfolgende Verdrängung früher[1]) eingehend formuliert wurde. Da das Nitrosobenzol nicht verbraucht wird, kann man seine Lösung mehrmals verwenden.

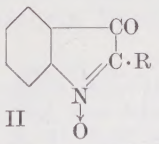
Das aus der goldgelben Chloroformlösung krystallisierende 2-Pyridyl-isatogen (VII) bildet zunächst sehr grosse rote Platten, die 1 Mol Krystallchloroform enthalten. Beim Trocknen an der Luft oder beim Aufbewahren unter Petroläther, am raschesten beim Erwärmen, geht die Substanz in die stabile chloroformfreie orange Form vom Smp. 182° über. Die rote Form besitzt daher keinen eigenen Schmelzpunkt; äquivalente Mengen zeigen in Chloroform identische Farbe.

Das Pyridyl-isatogen (VII) gibt an seiner Pyridingruppe Salze mit Säuren, von denen das Pikrat, Hydrochlorid, Sulfat und Oxalat dargestellt wurden. Die wasserlöslichen Salze sind in krystallisierter Form karminrot bis ziegelrot, also tiefer farbig als das freie Isatogen. Auch ein Jodmethylat (VIII) wurde erhalten, ebenso ein Additionsprodukt mit schwefliger Säure, das beim Erhitzen wieder dissoziiert, also ohne Reduktionseffekt entstanden ist.

Da die orange Farbe des (chloroformfreien) 2-Pyridyl-isatogens als freie Base (VII) erheblich heller ist als die des Phenyl-isatogens, wurden seine „metachinoiden Eigenschaften" bzw. sein Oxydationsvermögen gegen angesäuerte Kaliumjodidlösung geprüft. Dieser Versuch ist hier besonders prägnant, da das Pyridyl-isatogen im Gegensatz zu den bisher bekannten Isatogenen in wässrigen Säuren

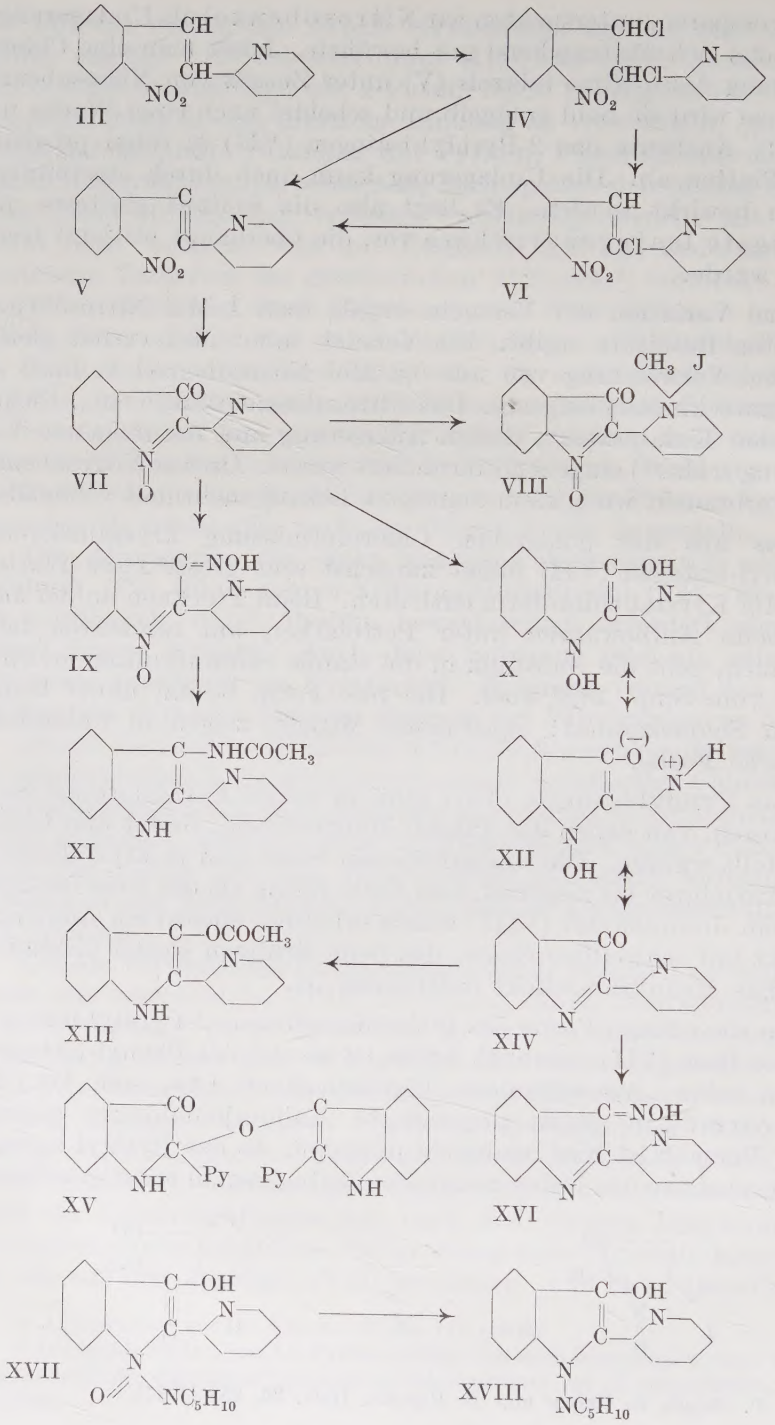


I



II

[1]) *P. Ruggli, E. Caspar* und *B. Hegedüs*, Helv. **20**, 253 (1937).


III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
XI
XII
XIII
XIV
XV
XVI
XVII
XVIII

löslich ist. Nach Zusatz von Kaliumjodid ergab die Titration, dass 2 Atome Jod sofort in Freiheit gesetzt werden; erst nach eintägigem Stehen lässt sich noch ein drittes Atom freies Jod nachweisen. Das Isatogen wird hierbei in erster Stufe zu dem weiter unten beschriebenen gelben „Indolonhydrat" (X), in zweiter Stufe zum „Indolon-Indoxyl" (XV) reduziert.

P. Pfeiffer hat seinerzeit vom 2-Phenyl-isatogen zwei isomere Oxime darstellen können, die sich von der Carbonyl- und der Nitrongruppe ableiten. Wir erhielten aus dem Pyridyl-isatogen (VII) durch 8-stündiges Kochen mit überschüssigem Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol nur ein Oxim, dem die Struktur eines C-Oxims (IX) zukommt. Dies wird durch die Reduktion bewiesen, welche nach anschliessender Acetylierung das gut krystallisierende 2-Pyridyl-3- acetamino-indol (XI) ergibt, das auch durch Reduktion des unten beschriebenen Indolon-oxims (XVI) erhalten wurde. Unterlässt man die Acetylierung, so erhält man aus der Reduktionslösung grüne Nädelchen einer nicht mehr acetylierbaren Base, die nach ihren Eigenschaften ein Polymeres des 2-Pyridyl-3-amino-indols sein könnte.

Reduktion des Pyridyl-isatogens (VII).

In früheren Arbeiten[1]) wurde bei andern Isatogenen festgestellt, dass sie zunächst zum entsprechenden Indolon (Keto-indolenin) und weiterhin zum Indoxyl reduziert werden, das als Acetylderivat gefasst werden kann, während es ohne Acetylierung bisweilen unter partieller Dehydrierung in ein ätherartiges, dimolekulares Indolon-Indoxyl übergeht, das wir im Falle des Phenylisatogens als „*Kalb-Bayer*-Körper" bezeichnet haben[2]).

Die Reduktion des 2-Pyridyl-isatogens (VII) verläuft im Prinzip ähnlich, doch ist hier eine Substanz fassbar, die in anderen Fällen nicht gefunden wurde. Durch milde Reduktion mit alkoholischem Phenylhydrazin[3]) erhält man nämlich unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen an die Enden des Systems O=N=C–C=O das hellgelbe 1,3-Dioxy-2-pyridyl-indol (X). Wir bezeichnen es in der Regel kurz als „Indolon-hydrat", weil es durch Wasserabspaltung in das orangebraune 2-Pyridyl-indolon (XIV) übergeht. Diese Wasserabspaltung kann für sich durch langes Kochen mit Alkohol oder kurzes Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid erreicht werden, doch verläuft die präparative Darstellung des Indolons besser, wenn man das Isatogen (VII) längere Zeit mit alkoholischem Phenylhydrazin kocht.

[1]) Vgl. besonders *P. Ruggli, O. Schmid* und *A. Zimmermann*, Helv. **17**, 1328 (1934); *P. Ruggli, H. Zaeslin* und *R. Grand*, Helv. **21**, 33 (1938); vgl. dort frühere Literatur.

[2]) Helv. **21**, 33 (1938); vgl. *L. Kalb* und *J. Bayer*, B. **45**, 2150 (1912).

[3]) Es wurde nachgewiesen, dass 1 Mol Phenylhydrazin unter Stickstoffentwicklung verbraucht wird.

Das 1,3-Dioxy-2-pyridyl-indol oder Indolon-hydrat (X) ist das erste in freier Form[1]) isolierte „Hydrochinon" eines Isatogens, vermag aber mit dem Isatogen nicht zu einem Chinhydron zusammenzutreten. Solche Chinhydrone sind bisher nur aus Isatogen- und Indoxyl-komponente isoliert worden, sofern letztere in nicht acetylierter Form dargestellt werden konnte[2]). Dieses Verhalten und überhaupt die Beständigkeit des Indolon-hydrats (X) ist wahrscheinlich auf eine innere Salzbildung des phenolischen Hydroxyls mit dem Pyridinkern im Sinne der dipolaren Form (XII) zurückzuführen. Damit hängt auch zusammen, dass es wohl ein Hydrochlorid, aber kein Pikrat bildet und nur beim Neutralpunkt ausfällt, während es in Säuren und Basen löslich ist. Durch Essigsäure-anhydrid wird es nicht acetyliert, sondern geht ins Indolon über. Auch beim Erhitzen beobachtet man eine Abspaltung von Wasser. Ein Ketonhydrat liegt jedenfalls nicht vor, da die Substanz erst nach sehr langem Kochen, d. h. erst nach Übergang in das Indolon dessen Oxim gibt.

Das 2-Pyridyl-indolon (XIV) ist aus dem Isatogen (VII) durch Eliminierung des Nitron-Sauerstoffs entstanden, vermutlich über die eben erwähnte Hydratstufe (X). Es bildet ein gelbes Pikrat. Natürlich ist es auch in Mineralsäuren löslich; durch Neutralisieren mit Sodalösung erhält man wieder Indolon-hydrat (X). Die Ketogruppe des Indolons wurde durch Bildung eines Oxims (XVI) nachgewiesen; dieses geht bei acetylierender Reduktion in 2-Pyridyl-3-acetamino-indol (XI) über, das bereits als Reduktionsprodukt des Isatogen-oxims (IX) erwähnt wurde.

Die Totalreduktion des Pyridyl-isatogens (VII) oder der soeben beschriebenen Zwischenstufen wird am besten mit Zinkstaub und Eisessig durchgeführt. Bei sofortiger Acetylierung erhält man das Acetylderivat des 2-Pyridyl-indoxyls (XIII). Dasselbe Produkt erhält man auch durch katalytische Hydrierung mit *Raney*-Nickel in Essigsäure-anhydrid[3]). Führt man die Reduktion des Isatogens mit Zinkstaub ohne Acetylierung aus, so verwandelt sich das primär entstandene Pyridyl-indoxyl bei der Aufarbeitung in einen gelborangen Körper, der nur über das Pikrat gereinigt werden konnte. Aus seinen Eigenschaften — hoher Zersetzungspunkt, Nichtacetylierbarkeit — folgern wir in Analogie zu früheren Ergebnissen[4]), dass ein Teil zu Indolon (XIV) dehydriert wurde, das mit dem Indoxyl ein ätherartiges Additionsprodukt (XV) bildet, welches wir analog dem

[1]) Über ein acetyliertes Oxy-hydrochinon der Isatogenreihe: *P. Ruggli* und *W. Leonhardt*, Helv. **7**, 689 (1924).

[2]) Vgl. z. B. A. **411**, 121 (1916); Helv. **4**, 641 (1921); **17**, 1329, 1332 (1934).

[3]) Die Ausbeute ist hier wegen Harzbildung etwas weniger gut.

[4]) *L. Kalb* und *J. Bayer*, B. **45**, 2150 (1912); *P. Ruggli*, *H. Zaeslin* und *R. Grand*, Helv. **21**, 33 (1938). Versuche zur katalytischen Totalhydrierung (ohne Acetylierung) in Dioxan oder Essigester verliefen sehr träge (Aufhören nach 3 Atomen Wasserstoff) und gaben grüne Harze.

früheren „*Kalb-Bayer*-Körper“ als Indolon-Indoxyl bezeichnen. Der dimere Charakter kann auch aus der Zusammensetzung des Pikrats gefolgert werden, das 1 Mol Pikrinsäure auf 2 Mol Grundsubstanz enthält.

Die Isatogene teilen mit den Chinonen die Empfindlichkeit gegen Alkalien. Das Pyridyl-isatogen wird von 2-n. Natronlauge bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen sofort unter Entfärbung gelöst; beim Ansäuern entsteht ein amorpher gelbbrauner Niederschlag. Um die Wirkung organischer Basen kennen zu lernen, haben wir das Pyridyl-isatogen (VII) mit alkoholischem Piperidin erwärmt; es entstehen gelbe Krystalle, die sich aber nicht mehr vom Isatogen ableiten, sondern ein Additionsprodukt von einem Mol Piperidin an das Indolon (XVIII) darstellen. Man kann sie natürlich auch als Produkt einer Wasserabspaltung zwischen Piperidin und Indolon-hydrat (X) auffassen. Die Entstehung dieser Substanz (XVIII) aus Isatogen beruht demnach auf einer reduzierenden Wirkung des Piperidins[1]), wie sie schon bei der Einwirkung von „hydrierten Stickstoffverbindungen“ auf p-Benzo-chinon beobachtet wurde[2]). Auch gegenüber Nitrobenzol, Silberoxyd oder Silberacetat kann Piperidin bekanntlich als Reduktionsmittel wirken. In unserem Fall kann man entweder eine primäre Reduktion oder die Bildung eines „Aminoxyds“ der Formel XVII annehmen, das leicht ein Atom Sauerstoff abgibt.

Die Struktur des gelben Piperidin-Körpers (XVIII) wird dadurch bewiesen, dass er durch verdünnte Salzsäure sehr leicht zum Hydrochlorid des Indolon-hydrats (X) gespalten wird; daneben entsteht Piperidin-hydrochlorid. Dieselbe Spaltung tritt auch langsam beim Stehen der neutralen Lösung in Dioxan ein, nur entsteht dann wegen Abwesenheit von Wasser nicht Indolon-hydrat, sondern Indolon (XIV). Im Einklang mit diesen Tatsachen entsteht der Piperidin-Körper auch viel leichter (d. h. nahezu quantitativ), wenn man nicht Isatogen, sondern Indolon oder Indolon-hydrat mit alkoholischem Piperidin kocht.

Die Farbe, Fluoreszenz und Spaltbarkeit des Piperidin-Körpers (XVIII) lassen ihn als Stickstoffanalogon des Indolon-hydrats (X) erscheinen. Eine isomere Formulierung mit Addition an die Ketogruppe hat wenig Wahrscheinlichkeit. Immerhin soll unsere Formel (XVIII), die ja ein quartäres Hydrazin darstellt, an weiteren Beispielen geprüft werden.

Anhangsweise sei noch erwähnt, dass das Pyridyl-isatogen (VII) bei längerem Erhitzen mit alkoholischer Schwefelsäure einen gelben,

[1]) Dass nicht etwa der Alkohol reduzierend wirkt, geht daraus hervor, dass der Versuch auch in benzolischer Lösung gelingt.

[2]) *J. Schmidt* und *A. Sigwart*, B. **46**, 1491 (1913); dort frühere Literatur.

wahrscheinlich isomeren Körper gibt, der vielleicht in die Reihe der „Iso-isatogene“ [1]) gehört, aber wegen geringer Ausbeute nicht untersucht werden konnte.

Dem Kuratorium der *Ciba-Stiftung* und der *J. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* sprechen wir für die Gewährung von Mitteln unsern verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

o-Nitro-stilbazol (III)[2]).

93 g α-Picolin, 151 g o-Nitrobenzaldehyd und 153 g Essigsäure-anhydrid werden im Ölbad von 170—175° 10 Stunden gekocht, worauf man die unveränderten Anteile durch zweistündige lebhafte Destillation mit Wasserdampf entfernt (etwa 2 Liter Destillat). Die zerkleinerte braune Masse wird durch zweimaliges Verreiben mit je 150 cm³ Alkohol von 40° und scharfes Absaugen gereinigt. Das verbleibende hellbraune Krystallpulver wird in 400 cm³ kochendem Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und heiss filtriert. Es krystallisieren 161 g prismatische Nadeln, deren Schmelzpunkt bei weiterm Umkrystallisieren auf 101° steigt.

Die teilweise harzigen Rückstände aus Mutterlauge und Waschalkohol werden mit 300 cm³ halbkonz. Salzsäure und Tierkohle aufgekocht; aus dem Filtrat erhält man lange Nadeln des Hydrochlorids, die nach Umlösen aus 500 cm³ 2-n. HCl rein weiss sind; Smp. (Zers.) 213—215°. Man löst dieses Salz in 300 cm³ heissem Wasser und versetzt mit 100 cm³ 2-n. NaOH, wobei man nach Umkrystallisieren weitere 15 g Nitro-stilbazol erhält. Gesamtausbeute 176 g oder 78% der Theorie; schwach gelbe Nadeln.

Das Dibromid wurde mit berechneten Mengen Brom in kaltem Chloroform dargestellt. Es wurde zur Entfernung von gleichzeitig entstandenem Hydrobromid mit eiskalter 2-n. Sodalösung verrieben, gewaschen und aus der 20fachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Smp. 181° (*C. Räth* und *E. Lehmann*[3]) 182°, *K. Feist*[4]) 167—168°).

$C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2$ Ber. N 7,26 Gef. N 7,19%

Das in heisser alkoholischer Lösung dargestellte Pikrat des Dibromids bildet gelbe Nädelchen vom Smp. 174°.

$C_{19}H_{13}O_9N_5Br_2$ Ber. N 11,39 Gef. N 11,42%

o-Nitro-stilbazol-dichlorid (IV).

In eine Suspension von 22,6 g gepulvertem o-Nitro-stilbazol in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wird unter Eiskühlung (Innentemperatur nicht über 10°) und zeitweisem Schütteln etwa 2 Stunden lang ein mit Schwefelsäure gewaschener Chlorstrom bis zur Gewichtszunahme von 8,5—9 g eingeleitet. Das gelbliche Ausgangsmaterial verwandelt sich hierbei in ein fast weisses Pulver, das nach Stehen über Nacht im Eisschrank abgesaugt wird. Um geringe Mengen seines salzsauren Salzes zu entfernen, wird es 10 Minuten lang mit 100 cm³ kalter 2-n. Sodalösung verrieben, abgesaugt und gewaschen. Das trockene Rohprodukt (23,5 g) wird aus 200 cm³ Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Es ergibt 19 g bzw. nach Aufarbeiten der Mutterlauge 22,5 g oder 76% der Theorie vom Smp. 139—141°. Das Präparat dient in dieser Form zur weiteren Verarbeitung, doch kann der Schmelzpunkt der farblosen faserigen Krystalle durch mehrfaches Umkrystallisieren aus der 10-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff bis auf 143,5 bis

[1]) Helv. **22**, 140 (1939) und frühere Arbeiten.
[2]) *B. D. Shaw* und *E. A. Wagstaff*, Soc. **1933**, 78.
[3]) B. **58**, 344 (1925).
[4]) B. **34**, 465, (1901); Arch. Pharm. **240**, 256 (1902).

144° gesteigert werden. Der zur Reaktion benutzte Tetrachlorkohlenstoff kann zu zwei weiteren Ansätzen verwendet werden.

4,237 mg Subst. gaben 8,180 mg CO_2 und 1,254 mg H_2O
3,721 mg Subst. gaben 0,306 cm³ N_2 (15°, 740 mm)
7,764 mg Subst. gaben 7,586 mg AgCl

$C_{13}H_{10}O_2N_2Cl_2$ Ber. C 52,52 H 3,39 N 9,43 Cl 23,88%
Gef. „ 52,65 „ 3,31 „ 9,48 „ 24,17%

Das Dichlorid ist gut löslich in Äther, in Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff nur in der Wärme. Es löst sich in verdünnten Säuren unter Salzbildung und wird durch Alkalien gefällt. Das Hydrochlorid wurde aus der ätherischen Lösung durch Ausfällen mit ätherischem Chlorwasserstoff oder direkt durch Lösen der Substanz in wenig heisser verdünnter Salzsäure erhalten; nach Umkrystallisieren aus wenig verdünnter Salzsäure bildet es lange farblose Prismen vom Smp. 176° (Zers.).

$C_{13}H_{11}O_2N_2Cl_3$ Ber. N 8,40 Gef. N 8,47%

Das Pikrat bildet gelbe Prismen vom Smp. 167—168° (Zers.) aus Alkohol.

$C_{19}H_{13}O_9N_5Cl_2$ Ber. N 13,31 Gef. N 13,58%

o-Nitro-μ-chlor-stilbazol (VI).

10 g o-Nitro-stilbazol-dichlorid (IV) werden mit 25 cm³ Pyridin 48 Stunden lang am Steigrohr gekocht und die dunkelbraune dickflüssige Masse in 250 cm³ warmes Wasser gegossen. Aus der trüben Lösung erhält man nach Erkalten 7,7 g (85% der Theorie) bräunliche Krystalle, die nach Umkrystallisieren aus 30 cm³ Alkohol 5,8 g hellgelbe Prismen geben, deren Schmelzpunkt nach nochmaligem Umlösen bei 61,5—62° liegt. Die Substanz ist in Äther und heissem Alkohol gut löslich.

4,181 mg Subst. gaben 9,163 mg CO_2 und 1,248 mg H_2O
4,527 mg Subst. gaben 0,421 cm³ N_2 (16°, 741 mm)
3,999 mg Subst. gaben 2,249 mg AgCl

$C_{13}H_9O_2N_2Cl$ Ber. C 59,87 H 3,48 N 10,75 Cl 13,61%
Gef. „ 59,77 „ 3,34 „ 10,71 „ 13,91%

Das Hydrochlorid bildet farblose Kryställchen vom unscharfen Smp. 160—165° (Zers.), die beim Umkrystallisieren aus Alkohol in Salzsäure und die Base zerfallen.

$C_{13}H_{10}O_2N_2Cl_2$ Ber. N 9,43 Gef. N 9,71%

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Smp. 128—128,5° aus Alkohol.

$C_{19}H_{12}O_9N_5Cl$ Ber. N 14,31 Gef. N 14,45%

o-Nitro-tolazol (V).

Zu einer Suspension von 30 g Dichlorid (IV) in 100 cm³ Alkohol wird die ber. Menge Kaliumhydroxyd (2 Mol) in Form einer titrierten konzentrierten methanolischen Lösung zugegeben. Unter zeitweisem Schütteln erwärmt man langsam auf dem Wasserbad, bis die Masse mit dunkelbrauner Färbung gelöst ist und sich weisses Kaliumchlorid abscheidet. Nun erhitzt man zum Kochen und destilliert möglichst rasch 65—70 cm³ Alkohol ab. Der Rückstand wird nach Erkalten mit 200 cm³ Eiswasser versetzt und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Das ausgeschiedene o-Nitro-tolazol wird abgesaugt und auf Ton getrocknet, Ausbeute 20 g. Es wird in 100 cm³ kaltem Alkohol gelöst und eine Stunde mit Tierkohle geschüttelt, worauf man aus dem Filtrat die Base vorsichtig durch Kühlen und Zutropfen von Wasser (300 cm³) unter Reiben und Impfen ausfällt. Man erhält 18 g (80%) hellbräunliches Krystallpulver vom Smp. 48—51°, das zur Verarbeitung rein genug ist.

Zur Analyse wurden die 18 g in 20 cm³ Äther gelöst und mit Tierkohle und etwas Natriumsulfat geschüttelt. Das Filtrat wurde stark gekühlt und unter Impfen allmählich mit 20 cm³ Ligroin versetzt, wobei man nach Stehen bei −15° über Nacht 12 g fast farblose Nadeln vom Smp. 54,5—55° erhielt. Der Schmelzpunkt stimmt mit demjenigen

eines Produktes überein, das *Shaw* und *Wagstaff*[1]) als Nebenprodukt bei der Nitrierung von Tolazol erhielten. Die Substanz wird schon am diffusen Tageslicht gelb, an der Sonne tiefbraun bis schwarz unter Verharzung.

4,827 mg Subst. gaben 12,338 mg CO_2 und 1,605 mg H_2O
3,862 mg Subst. gaben 0,420 cm³ N_2 (14°, 741 mm)
$C_{13}H_8O_2N_2$ Ber. C 69,62 H 3,60 N 12,50%
Gef. „ 69,71 „ 3,72 „ 12,61%

Das o-Nitro-tolazol ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, ausser in Petroläther oder Wasser.

Der Schmelzpunkt des Pikrates wurde bei 171—171,5° gefunden (*Shaw* und *Wagstaff* 175°).

$C_{19}H_{11}O_9N_5$ Ber. N 15,46 Gef. N 15,63%

Das Hydrochlorid wurde in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff gefällt; weisse Krystalle vom Smp. 158°, die beim langen Aufbewahren verharzen.

$C_{13}H_9O_2N_2Cl$ Ber. N 10,72 Gef. N 10,89%

Das Sulfat wurde aus der konzentrierten ätherischen Lösung mit ätherischer Schwefelsäure gefällt. Die weissen Krystalle zeigten den Smp. 73—76°, waren aber sehr hygroskopisch.

Dibromid-hydrobromid. 0,5 g o-Nitro-tolazol wurden in 5 cm³ Chloroform gelöst und unter Kühlung tropfenweise mit 0,9 g Brom in 9 cm³ Chloroform versetzt. Es schieden sich 0,4 g eines gelben Pulvers vom Smp. 119—129° (Zers.) ab, das nicht krystallin war. Durch Kochen mit Alkohol ging es in Lösung – offenbar unter Veränderung, denn es krystallisierten darauf schöne Nadeln vom viel höheren Smp. 250—254° (Zers.), deren Analyse auf das bromwasserstoffsaure Salz des erwarteten Dibromids hinweist. Die Substanz ist in warmem Wasser ziemlich schwer löslich und gibt mit Silbernitrat eine Fällung, doch tritt mit Sodalösung Verharzung ein.

3,123 mg Subst. gaben 0,169 cm³ N_2 (16°, 741 mm)
4,400 mg Subst. gaben 5,303 mg AgBr
$C_{13}H_9O_2N_2Br_3$ Ber. N 6,03 Br 51,58%
Gef. „ 6,22 „ 51,29%

2-(α-Pyridyl)-isatogen (VII).

1) Durch Belichtung. Eine Lösung von 1 g o-Nitro-tolazol in 1 cm³ Pyridin wurde im Winter 2 Monate dem mässigen Sonnenlicht ausgesetzt. Die Lösung färbte sich zwar schon nach wenigen Tagen dunkelrot, doch konnte nach der angegebenen Zeit neben Harzen nur 0,1 g reines Pyridyl-isatogen gewonnen werden. Ein analoger Versuch mit 3-wöchiger Belichtung an der Quarzlampe ergab 0,3 g Isatogen; nach Umlösen aus Alkohol Smp. 182°.

2) Mit Nitrosobenzol. 6 g o-Nitro-tolazol und 3 g Nitrosobenzol wurden in 10 cm³ Chloroform gelöst und verschlossen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die anfangs grüne Lösung wird nach 2 Tagen goldgelb und scheidet tiefrote prismatische Platten ab. Nach einer Woche kann man 5 g Pyridyl-isatogen abfiltrieren. Der Rest kann durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure als Hydrochlorid abgetrennt werden, so dass die Ausbeute 90—95% der Theorie beträgt. Praktisch haben wir es vorgezogen, die Mutterlauge einfach von den Isatogen-Krystallen zu dekantieren und nach Ersatz des eventuell verdunsteten Chloroforms wieder mit 6 g Nitro-tolazol zu versetzen. So lässt sich die Lösung für 4 Portionen benutzen, da keinerlei Verharzung eintritt. Nach der letzten Filtration wird mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und aus dieser Lösung mit Natriumhydrogencarbonat der Rest des Isatogens gefällt.

Die tiefroten Platten sind nur unter der Mutterlauge oder in Chloroform-Atmosphäre beständig, da sie 1 Mol Chloroform enthalten, das an der Luft in einer Stunde entweicht. Zur Bestimmung wurde das Präparat rasch zwischen Filtrierpapier abgepresst. Nach der Analyse enthielt es noch etwas anhaftendes Chloroform.

870 mg Subst. verloren bei Zimmertemperatur 320 mg $CHCl_3$
$C_{13}H_8O_2N_2$, $CHCl_3$ Ber. $CHCl_3$ 34,8 Gef. $CHCl_3$ 36,8%

[1]) Soc. **1933**, 83.

Beim Erwärmen tritt die Chloroformabgabe entsprechend rascher ein.

Das chloroformfreie Pyridyl-isatogen bildet nach Umkrystallisieren aus Alkohol (100 cm³ für 4 g) schöne orangerote Nädelchen oder Blättchen vom Smp. 182°.

4,103 mg Subst. gaben 10,466 mg CO_2 und 1,423 mg H_2O
4,190 mg Subst. gaben 0,458 cm³ N_2 (17°, 748 mm)
$C_{13}H_8O_2N_2$ Ber. C 69,62 H 3,60 N 12,50%
Gef. „ 69,57 „ 3,88 „ 12,66%

Das Pyridyl-isatogen ist in kalten indifferenten Lösungsmitteln schwer löslich, ausser in Chloroform. In 200 cm³ heissem Wasser lösen sich 10 mg. In verdünnten Säuren löst es sich mit tiefroter Farbe, und zwar sehr leicht schon in 1-proz. Mineralsäure, während von organischen Säuren wegen der Hydrolyse etwas höhere Konzentrationen günstig sind. Durch Hydrogencarbonat oder Soda wird es wieder gefällt. In verdünnter Natronlauge löst es sich beim Erwärmen rasch, in der Kälte langsamer unter Entfärbung und Zersetzung.

Das Pikrat wurde in alkoholischer Lösung dargestellt und ergab feine karminrote Schuppen, die nach Umlösen aus Alkohol nach vorherigem Sintern bei etwa 177° schmelzen (Zers.).

$C_{19}H_{11}O_9N_5$ Ber. N 15,46 Gef. N 15,66%

Das Hydrochlorid wurde aus ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff gefällt. Karminrote Nädelchen vom Smp. 195 –196°, die sich aus chlorwasserstoffhaltigem Alkohol umkrystallisieren lassen, während sie durch reinen Alkohol oder Wasser zu freiem Isatogen hydrolysiert werden.

$C_{13}H_9O_2N_2Cl$ Ber. N 10,75 Gef. N 10,72%

Das Sulfat wurde analog mit ätherischer Schwefelsäure erhalten und aus schwefelsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert. Dunkelrote Nadeln vom Smp. 215° (Zers.). Das Oxalat wurde in ätherischer Lösung dargestellt und bildet dunkelrote Nädelchen, die nach Waschen mit Äther scharf bei 160° schmolzen.

Jodmethylat (VIII). 0,2 g Pyridyl-isatogen wurden mit 0,5 g Methyljodid im Rohr 8 Stunden im Wasserbad erhitzt, worauf sich 0,25 g dunkelrote Kryställchen isolieren liessen. Nach Auskochen mit Alkohol zeigten sie den Smp. 182° (anschliessend Zers.), gaben aber mit dem gleich schmelzenden Isatogen eine Schmelzpunktserniedrigung von 12—17°. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser oder verdünntem Alkohol.

4.699 mg Subst. gaben 0,320 cm³ N_2 (18°, 746 mm)
5,285 mg Subst. gaben 3,375 mg AgJ
$C_{14}H_{11}O_2N_2J$ Ber. N 7,65 J 34,70%
Gef. „ 7,84 „ 34,52%

Additionsprodukt mit schwefliger Säure. 0,1 g Pyridyl-isatogen wurde in 20 cm³ Wasser suspendiert und eine Stunde lang Schwefeldioxyd eingeleitet. Ohne dass sich ein nennenswerter Teil auflöste, entstand ein mikrokrystalliner ockergelber Körper vom Smp. 119—120°, der nicht umgelöst werden konnte, da er beim Erhitzen für sich oder in Lösungsmitteln in Isatogen und Schwefeldioxyd zerfällt. Der Stickstoffgehalt stimmt auf ein Additionsprodukt mit 2 Mol H_2SO_3 (Ber. N 7,22, Gef. N 7,41%).

C-Oxim des Pyridyl-isatogens (IX).

1 g Pyridyl-isatogen wird mit 3 g Hydroxylamin-hydrochlorid (10 Mol) in 80 cm³ Alkohol 8 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei die orange Farbe der Lösung bräunlichgelb und schliesslich grünlichgelb wird. Nach Zusatz von 50 cm³ heissem Wasser lässt man erkalten und erhält 0,7 g gelborange Krystalle, auf Zusatz von Natriumhydrogencarbonat noch weitere 0,2 g. Nach Umlösen aus der 100fachen Menge Amylalkohol liegt der Schmelzpunkt bei 215—217° (Zers.).

1,603 mg Subst. gaben 0,251 cm³ N_2 (19°, 735 mm)
$C_{13}H_9O_2N_3$ Ber. N 17,58 Gef. N 17,70%

Reduktion. 0,5 g Oxim (IX) wurden in 10 cm³ siedendem Eisessig gelöst und vorsichtig mit 3 Spatelspitzen Zinkstaub versetzt. Unter heftigem Aufschäumen wurde

die anfangs gelborange Lösung grünlich. Nach 5 Minuten wurden 5 cm³ Essigsäureanhydrid zugegeben und 5 Minuten auf 100° erwärmt, worauf man in 30 cm³ Wasser hineinfiltrierte. Die klare Lösung schied nach Zusatz von Soda bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaktion nur wenige harzige Flocken ab, die abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde fünfmal mit je 20 cm³ Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterblieben 0,35 g lange verfilzte Nadeln von 2-Pyridyl-3-acetamino-indol (XI), die nach Umlösen aus 5 cm³ Methanol rein weiss wurden, Smp. 189°.

2,164 mg Subst. gaben 0,321 cm³ N_2 (20°, 741 mm)

$C_{15}H_{13}ON_3$ Ber. N 16,73 Gef. N 16,85%

Unterliess man den Zusatz von Essigsäure-anhydrid bei der Darstellung, so fiel beim Alkalischmachen ein grüner Niederschlag aus, der nach Umlösen aus der hundertfachen Menge Methanol (Fluoreszenz) grüne nadelförmige Prismen gab, die oberhalb 100° sinterten, bei etwa 170° schwarz wurden und bei 240° schmolzen. Da sie nicht acetylierbar waren, dürfte ein Polymerisationsprodukt des 2-Pyridyl-3-amino-indols vorliegen.

$C_{13}H_{11}N_3$ Ber. N 20,10 Gef. N 20,24%

1,3-Dioxy-2-(α-pyridyl)-indol oder „Indolon-hydrat" (X bzw. XII).

1 g 2-Pyridyl-isatogen (VII) wird mit einer Lösung von 1 g Phenylhydrazin in 10 cm³ Alkohol übergossen. Beim Umschwenken tritt Lösung und alsbald eine Stickstoffentwicklung ein, die schliesslich stürmisch wird. Es ist daher empfehlenswert, die Temperatur durch gelinde Kühlung nicht über 40° steigen zu lassen. Wenn die Stickstoffentwicklung nachlässt, erwärmt man noch einige Minuten auf dem Wasserbad zum Sieden. Beim Erkalten scheiden sich langsam 0,7 g gelbe, grünlich fluoreszierende Nadeln ab, die nach Umlösen aus 20 cm³ Alkohol gelbe Nadeln, aus Aceton kleine hellgelbe Prismen bilden. Der Schmelzpunkt liegt bei 163—165°, nach Sintern und Feuchtwerden oberhalb 140°. Die rote Schmelze zersetzt sich unter Gasentwicklung.

4,705 mg Subst. gaben 11,860 mg CO_2 und 1,912 mg H_2O

2,540 mg Subst. gaben 0,273 cm³ N_2 (16°, 744 mm)

$C_{13}H_{10}O_2N_2$ Ber. C 69,00 H 4,46 N 12,39%

Gef. „ 68,72 „ 4,55 „ 12,45%

Aus der Mutterlauge lässt sich durch Verdunsten ein rotes Harz isolieren, aus dem durch Aufstreichen auf Ton und Umlösen aus wenig Alkohol 0,15 g Indolon (XIV) vom Smp. 186° isoliert werden können.

Hydrochlorid. 0,2 g Indolon-hydrat (X) wurden in 3 cm³ siedender 2-n. Salzsäure gelöst. Beim Erkalten und Reiben wurde ein hochschmelzendes gelbes Krystallpulver erhalten, das aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert wurde.

$C_{13}H_{11}O_2N_2Cl$ Ber. N 10,67 Cl 13,52%

Gef. „ 10,48 „ 13,26%

2-(α-Pyridyl)-indolon (XIV).

1 g Pyridyl-isatogen (VII) wird in 10 cm³ Alkohol gelöst und mit 1 g Phenylhydrazin 6 Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbad gekocht. Nach Erkalten und teilweisem Verdunsten scheiden sich 0,6—0,8 g orangebraune Blättchen aus, die nach Umlösen aus 30 cm³ Methanol bei 186° schmelzen.

5,706 mg Subst. gaben 15,652 mg CO_2 und 2,132 mg H_2O

3,136 mg Subst. gaben 0,365 cm³ N_2 (19°, 735 mm)

$C_{13}H_8ON_2$ Ber. C 74,97 H 3,88 N 13,46%

Gef. „ 74,82 „ 4,18 „ 13,15%

Das Pikrat schmilzt nach Umlösen aus Alkohol bei 202° (Zers.).

$C_{19}H_{11}O_8N_5$ Ber. N 16,02 Gef. N 15,99%

Oxim (XVI). 0,5 g 2-Pyridyl-indolon (XIV) werden mit 1,5 g gepulvertem Hydroxylamin-hydrochlorid in 40 cm³ Alkohol 15 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Die anfangs hellorange Lösung wird allmählich dunkel braunlichrot. Nach Er-

kalten versetzt man mit 50 cm³ Wasser, doch entsteht erst bei annähernder Neutralisation mit einer Messerspitze Natriumhydrogencarbonat ein gelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder löst und nach Erkalten 0,45 g gelbe Krystalle bildet, die nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol bei 179—180° schmelzen (Schwarzfärbung). Reinausbeute 50%.

2,447 mg Subst. gaben 0,417 cm³ N_2 (26°, 739 mm)
$C_{13}H_9ON_3$ Ber. N 18,85 Gef. N 18,92%

Aus der Mutterlauge wird durch Eindunsten eine Mischung von Indolon und Indolonoxim erhalten.

Die Reduktion des Oxims (XVI) mit Eisessig und Zinkstaub wurde ähnlich wie beim Isatogen-oxim (IX) ausgeführt und ergab bei sofortiger Zugabe von Essigsäureanhydrid das 2-Pyridyl-3-acetamino-indol (XI).

Reduktion zum acetylierten Pyridyl-indoxyl (XIII).

Reduktion des Pyridyl-isatogens (VII). Die tiefrote Lösung von 2 g Pyridylisatogen in 5 cm³ Eisessig wird allmählich mit 5 g Zinkstaub versetzt, wobei die Temperatur von selbst auf 80° steigt und die Farbe sich aufhellt. Nach 5 Minuten setzt man 10 cm³ Essigsäure-anhydrid zu und erwärmt noch 5 Minuten auf 80°, worauf man vom Zinkschlamm abfiltriert und in 100 cm³ Wasser giesst. Das ausgeschiedene gelbliche Öl erstarrt beim Reiben zu einer weissen krystallinen Masse, die nach einigen Stunden abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird, Ausbeute 1,4 g. Nach Umkrystallisieren aus 15 cm³ Methylalkohol erhält man feine weisse Nädelchen von 2-Pyridyl-3-acetyl-indoxyl, Smp. 129,5—130,5°.

3,089 mg Subst. gaben 8,115 mg CO_2 und 1,276 mg H_2O
3,713 mg Subst. gaben 0,361 cm³ N_2 (17°, 737 mm)
$C_{15}H_{12}O_2N_2$ Ber. C 71,40 H 4,80 N 11,11%
Gef. „ 71,65 „ 4,62 „ 11,10%

Dieselbe Substanz wird auch durch katalytische Reduktion von 0,5 g Pyridylisatogen in 10 cm³ Essigsäure-anhydrid mit *Raney*-Nickel erhalten. Nach 5 Stunden ist die für 4 Wasserstoffatome berechnete Menge aufgenommen, worauf die oben beschriebene Aufarbeitung mit Wasser — zweckmässig unter Abstumpfen mit etwas Ammoniak — 0,3 g 2-Pyridyl-acetyl-indoxyl (XIII) ergibt.

Reduktion von Indolon (XIV) und Indolon-hydrat (X). 0,1 g Indolon oder Indolon-hydrat wurden in 2 cm³ Eisessig gelöst und langsam mit 0,5 g Zinkstaub versetzt, wobei die Temperatur auf etwa 60° stieg. Nach Zugabe von 1 cm³ Essigsäureanhydrid erwärmte man nochmals auf 50° und liess eine Stunde stehen, worauf man die hellgelbe Lösung in 5 cm³ Wasser hineinfiltrierte. Die entstandenen weissen Krystalle waren identisch mit dem oben beschriebenen 2-Pyridyl-3-acetyl-indoxyl (XIII).

Reduktion des Pyridyl-isatogens (VII) ohne Acetylierung: „Indolon-Indoxyl“ (XV).

1 g Pyridyl-isatogen (VII) wurde wie oben mit Eisessig und Zinkstaub reduziert und (ohne Essigsäure-anhydrid) in Wasser filtriert. Nach Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat entstanden 0,7 g eines orangen Niederschlags vom Smp. 190—210°. Da sich das Rohprodukt nicht umkrystallisieren und auch nicht mehr acetylieren liess, wurde es durch Behandeln mit alkoholischer Pikrinsäure in das orangerote Pikrat verwandelt, das nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol bei 205—207° unter Zersetzung schmolz.

$C_{26}H_{18}O_2N_4$, $C_6H_3O_7N_3$ Ber. N 15,15 Gef. N 15,30%

Die alkoholische Lösung des Pikrates wurde mit dem gleichen Volum 10-proz. wässriger Natriumacetatlösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und das beim Erkalten ausfallende gelbe Pulver mit Wasser und Alkohol gut gewaschen, da es nicht umkrystallisierbar war; Zersetzungspunkt unscharf 210-230°.

4,721 mg Subst. gaben 12,841 mg CO_2 und 1,730 mg H_2O
3,330 mg Subst. gaben 0,395 cm³ (17°, 741 mm)
$C_{26}H_{18}O_2N_4$ Ber. C 74,64 H 4,31 N 13,40%
Gef. „ 74,18 „ 4,10 „ 13,62%

Reduktion des Pyridyl-isatogens mit angesäuerter Kaliumjodidlösung.

0,79 g Pyridyl-isatogen (VII) wurden in 100 cm³ 2-n. Salzsäure gelöst und mit überschüssiger Kaliumjodidlösung versetzt. Nach 5 Minuten verbrauchte das ausgeschiedene Jod 78 cm³ 0,1-n. Thiosulfatlösung, entsprechend 2,2 Atomen Jod. Die abgesaugte organische Substanz (0,7 g) bestand aus Indolon-hydrat (X). Derselbe Ansatz wurde wiederholt und vor der Titration 24 Stunden stehen gelassen. Die Titration entsprach etwa 3 Atomen Jod. Die organische Substanz war ein gelboranges Pulver, das die Eigenschaften des Indolon-Indoxyls (XV) zeigte und durch das Pikrat mit diesem identifiziert wurde.

Additionsprodukt von Piperidin an 2-Pyridyl-indolon (XVIII).

a) Darstellung aus Isatogen (VII). 2 g Pyridyl-isatogen werden mit einer Lösung von 2 cm³ Piperidin in 20 cm³ Alkohol übergossen und 3 Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbad gekocht. Am nächsten Tage kann man 1,9 g schöne gelbe Nadeln absaugen, die nach Waschen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus 40 cm³ heissem Alkohol bei 184—185° schmelzen. Die Substanz fluoresziert grünlich in festem oder gelöstem Zustand.

b) Darstellung aus Indolon (XIV) oder Indolon-hydrat (X). Der Ansatz wird analog durchgeführt und verläuft ohne Nebenprodukte mit nahezu quantitativer Ausbeute.

3,329 mg Subst. gaben 8,980 mg CO_2 und 1,994 mg H_2O
2,354 mg Subst. gaben 0,291 cm³ N_2 (16°, 745 mm)
$C_{18}H_{19}ON_3$ Ber. C 73,69 H 6,52 N 14,33%
Gef. „ 73,57 „ 6,70 „ 14,31%

Spaltung des Adduktes. a) Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge entsteht eine orange Lösung, die sofort gelb wird und nach Piperidin riecht. Bei einem Hydrierungsversuch wurde dieses als Pikrat nachgewiesen. b) 0,5 g Addukt wurden mit 2,5 cm³ 2-n. Salzsäure bei 40° gelöst, worauf ein hellgelber krystalliner Körper ausfiel, der aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert wurde. Es lag das Hydrochlorid des Indolonhydrats vor, das mit Ammoniak in das freie Indolon-hydrat (X) übergeführt wurde; Ausbeute fast quantitativ. c) Die Lösung des Adduktes in kaltem Dioxan wird nach 3 Tagen rot und scheidet beim Verdunsten in einer Woche neben rotem Harz Indolon (XIV) aus. Von andern Lösungsmitteln scheint nur Alkohol beim Kochen eine ähnliche Spaltung zu bewirken. d) Die Reduktion des Adduktes mit Zinkstaub und Eisessig ergab bei sofortiger Acetylierung 2-Pyridyl-3-acetyl-indoxyl (XIII).

2-Pyridyl-iso-isatogen (?).

0,5 g Pyridyl-isatogen (VII) wurden mit 50 cm³ Alkohol und 1,5 cm³ konz. Schwefelsäure in einer Druckflasche 24 Stunden im Wasserbad erhitzt. Da eine Probe bei direkter Neutralisation keine Fällung ergab, liess man auf die Hälfte eindunsten, versetzte mit 50 cm³ Wasser und neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat. Es fielen harzige braune Flocken aus, die nach Anreiben mit Äther 0,25 g braunes Pulver gaben. Nach Auskochen mit Petroläther und Eindunsten wurden 0,1 g gelbliche Nadelbüschel vom Smp. 105—107° erhalten, deren Stickstoffgehalt auf ein Isomeres des Isatogens hinweist.

2,908 mg Subst. gaben 0,321 cm³ N_2 (17°, 744 mm)
$C_{13}H_8O_2N_2$ Ber. N 12,50 Gef. N 12,72%

Curriculum vitae.

Ich, Hans Gustav Cuenin, wurde am 2. November 1916 als Sohn des Henri Cuenin, Drogist, von Kirchberg (Bern) und Basel, und der Helene geb. Faesch in Basel geboren.

Hier besuchte ich die Primarschule, anschliessend die Untere Realschule, die 1930 in das Mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium umgewandelt wurde. 1936 verliess ich diese Schule mit dem Reifezeugnis. Nach Absolvierung der Rekrutenschule widmete ich mich vom W.-S. 1936/37 an dem Studium der Chemie an der Universität Basel. Daselbst legte ich 1939 das anorganische, 1942 das organische Vorexamen ab. Nach grösseren Unterbrüchen durch den Aktivdienst bestand ich im Laufe der Jahre 1941/42 die Examina in den Nebenfächern: Physik, physikalische Chemie und Botanik; worauf ich im S.-S. 1942 mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit, unter der Leitung von Herrn Professor Dr. P. Ruggli an der hiesigen Organisch-chemischen Anstalt der Universität, begann, an der ich bis jetzt arbeitete.

Während des Studiums hatte ich Gelegenheit, die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren A. Hagenbach, H. Rupe, F. Fichter, G. Senn, A. L. Bernoulli, P. Ruggli, W. Kuhn, H. Erlenmeyer, F. Bürki, M. Geiger-Huber, W. Vischer, M. Wehrli, P. Buchner zu besuchen, wofür ich den genannten Herren Dozenten bestens danke.